POLIMER COORDINATIV UNI-DIMENSIONAL DE Cu(II) ÎN BAZA ACIDULUI IZOBUTIRIC ŞI PIRAZINĂ:SINTEZA ŞI STRUCTURA

ONE-DIMENSIONAL Cu(II) COORDINATION POLYMER BASED ON ISOBUTYRATE AND PYRAZINE: SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

Olga CAPBĂTUT, ORCID: 0009-0006-6486-9911
Victor KRAVȚOV, ORCID: 0000-0002-1955-8480
Svetlana BACA, ORCID: 0000-0002-2121-2091
Institutul de Fizica Aplicată al USM,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.142.3:546.56

e-mail: olga.capbatut@ifa.usm.md
e-mail: victor.kravtsov@ifa.usm.md
e-mail: svetlana.baca@ifa.usm.md

Coordination polymers are playing an increasingly important role in the field of inorganic chemistry. Of particular interest is the use of Cu(II) carboxylates to assemble new compounds involving various bridging ligands for the formation of coordination polymers. A new $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ coordination compound has been synthesized by the reaction of Co(II) isobutyrate with pyrazine (pyz) ligand in acetonitrile. A single-crystal X-ray diffraction analysis shows that the pepared compound is a one-dimensional coordination polymer in which the $[Cu(is)_2]$ units are connected by pyrazine ligands into chains.

Cuvinte-cheie: *carboxilați, difracția cu raze X, 1D-dimensional, pirazină, polimer cooordinativ.*

INTRODUCERE

Științele materialelor și ale vieții au contribuit la bunăstarea și prosperitatea umană, iar un rol central în acest sens joacă atomii și moleculele. Un interes științific deosebit ține de polimerii coordinativi, interes avansat în ultimii ani, care ne oferă diferite arhitecturi, construite dintr-o varietate de blocuri moleculare cu interacțiuni diferite între ele, una dintre cele mai puternice interacțiuni fiind legătura coordinativă dintre centrele metalice și liganzii organici donori [1-2]. O provocare imensă este cauzată de funcționalizarea chimică și fizică a acestor arhitecturi.

Polimerii coordinativi (PC) rămân atractivi pentru studiu continuu datorită structurii geometrice moleculare, modului lor de împachetare în cristal și proprietăților fizico-chimice, având aplicații în biochimie și industrie [3-4]. Compușii polimerici în prezent țin și de domeniul magnetismului molecular, nu numai pentru că unii dintre ei se numără printre primii magneți pe bază de molecule raportați, dar și pentru că aceştea sunt deosebit de interesanți prin aplicarea lor în știința materialelor [5-6].

Prin urmare, compusul $[Cu_2(tfa)_2(CH_3O)_2(pyz)_2]_n$ utilizând ca liganzi acidul trifluoroacetic (tfa) și pirazina (pyz), prezintă interacțiuni antiferomagnetice bine definite [7]. Studiul efectuat asupra PC în baza ligandului punte pyz a demonstrat și un potențial biologic cum, ca exemplu, s-a depistat pentru compusul cu formula $[Cu_2(CN)_3(Ph_3Sn)(pyz)]_n$ obținut în urma reacției dintre $K_3[Cu(CN)_4]$ cu ligandul dibenzilsulfoxid (Ph_3Sn-Cl) investigat într-o manieră dependentă de doză că este capabil să inhibe creșterea diferitor celule canceroase [8]. La obținerea prin metoda difuziei lente în solventul CH_3CN a polimerului coordinativ unidimensional (1D) cu formula $[Cu_2(mba)_4(pyz)]_n$ folosind în calitate de liganzi pirazina și metilbenzoatul (mba) proiectarea chimică a compușilor organici joacă un rol important pentru reglarea proprietăților de absorbție moleculară [9]. Un nou compus coordinativ unu-dimensional (1D) cu formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ a fost preparat și caracterizat prin difracția cu raze X pe monocristal.

METODE ŞI MATERIALE APLICATE

Difracția razelor X pe monocristal pentru compusul coordinativ obținut a fost efectuată cu ajutorul difractometrului Xcalibur E echipat cu detector CCD și monocromator de grafit cu sursă de radiație MoKα. Structura cristalină a compușilor s-a determinat prin metode directe în cadrul complexului de programe SHELXS-97, iar coordonatele atomilor au fost precizate prin metoda celor mai mici pătrate, precizarea pentru atomii nehidrogenici s-a efectuat în aproximaţia anizotropică, iar a atomilor de hidrogen - în aproximatia izotropică în cadrul complexului de programe SHELXL-97 [10,11].

Sinteza $Cu(is)_2$. 5,0 g (25 mmol) de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ s-a dizolvat în 20 ml de acid izobutiric. Substanța de culoare verde-închis obținută a fost pusă la agitare timp de 2 ore la temperatura de 200ºC până la evaporarea solventului. După aceasta substanța obținută s-a lăsat timp de 24 de ore la temperatura camerei pentru răcire, astfel s-a obținut o masă solidificată de culoare verde. *Randamentul* – 7,4 g, 80%. IR: (ν, cm^{-1})= 2969 (p), 2935 (s), 2874 (s), 1586 (f.p), 1512 (s), 1473 (m), 1453 (s), 1421 (p), 1372 (m), 1315 (m), 1297 (s), 1285 (s), 1170 (m), 1096 (p), 925 (s), 848 (m), 771 (s), 672 (m).

Sinteza compusului $[Cu(is)_2(pyz)]_n$. Reacția a avut loc realizând un amestec din 0,116 g (0,48 mmol) de $Cu(is)_2$, 0,047 g (0,24 mmol) de 2,2-(4-metilfenilimino)dietanol (Mphdea), 0,022 g (0,27 mmol) pirazină (pyz) in 10 mL de acetonitril. Amestecul a fost refluxat timp de 30 minute, soluția obținută de culoare verde a fost filtrată și lăsată la cristalizare. Peste o lună s-au format cristale verzi de formă rombică. Cristale obținute au fost filtrate, spălate cu acetonitril și uscate la aer. *Randamentul:* 0.055 g, 36%. IR (ν, cm^{-1})= 3676 (p), 2970 (p), 2929 (s), 2901 (s), 1609 (f.p), 1470 (p), 1419 (f.p), 1373 (m), 1361 (s), 1306 (s), 1290 (p), 1161 (m), 1137 (m), 1093 (p), 1075 (s), 1048 (f.p), 929 (s), 845 (p), 809 (p), 780 (s), 667 (s).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

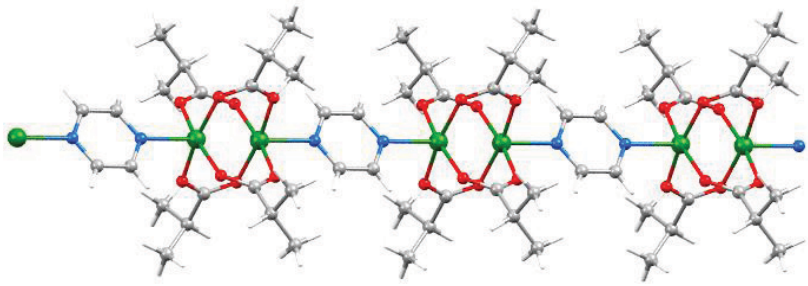
Stabilirea unei strategii de sinteză optime pentru crearea compușilor coordinativi ai Cu(II) în baza acidului izobutiric cu diverși liganzi suplimentari în solvenți organici a

condus la formarea a 3 compuși $[Cu_2(is)_4(pyca)_2]$, $[Cu_2(is)_4(dmso)_2]$ și $[Cu_2(piv)_4(dmf)_2]$ (pyca=4-piridincarboxaldehidă, Hpiv = acid pivalic, dmso = dimetilsulfoxidă, dmf = dimetilformamidă) [12-14]. Studiul cu raze X a determinat că compușii obținuți sunt clusteri binucleari, în care liganzii din pozițile axiale ale dimerului cu palete previne formarea punților inter-dimeri, iar utilizarea perechilor de electroni neparticipanți ale atomilor de O din grupările carboxile la coordinare cu ionii Cu(II) din dimer duce la formarea unei geometrii piramidal-pătratice a metalului. In continuarea acestei lucrări de cercetare au fost utilizați liganzi de tip punte, care au permis obținerea și studierea compusului coordinativ polimeric cu formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$.

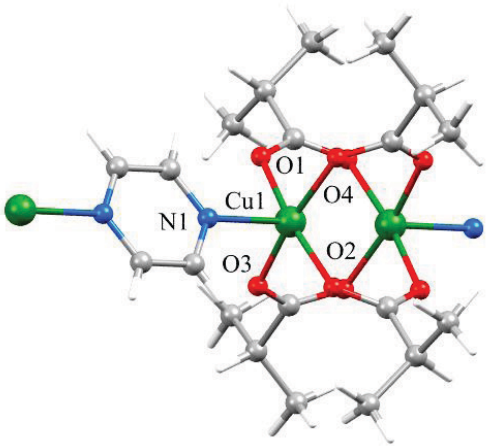
Sinteza compusului coordinativ 1D-dimensional a fost efectuată în 2 etape. Prima etapă constă în obținerea materiei prime de izobutirat de cupru, care s-a obținut din amestecul de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ cu acidul izobutiric, iar a doua etapă constă în folosirea materiei prime de $Cu(is)_2$ în reacție cu 2,2-(4-metilfenilimino)dietanol și pirazină în acetonitril, soluția fiind refluxată timp de 30 minute. Ligandul Mphdea utilizat în sinteză nu a intrat în reacție, însă la repetarea reacției fără ligandul dat, s-au obținut cristale ce nu se potriveau pentru difracția cu raze X.

Spectrul IR al $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ au arătat benzi puternice de adsorbție la 1609 și 1419 cm^{-1}, care sunt cauzate de vibrațiile de întindere asimetrice și simetrice ale grupărilor carboxilice din izobutirat.Vibrațiile de întindere ale legăturilor C−H din componența acidului izobutiric și a pirazinei se găsesc în regiunea 2970 - 2901 cm^{-1}. Vibrațiile asimetrice de deformare a legăturilor C−H se găsesc în diapazonul 1470 - 1461 cm^{-1}, iar cele simetrice de deformare se găsesc în regiunea 1373-1361 cm^{-1}.

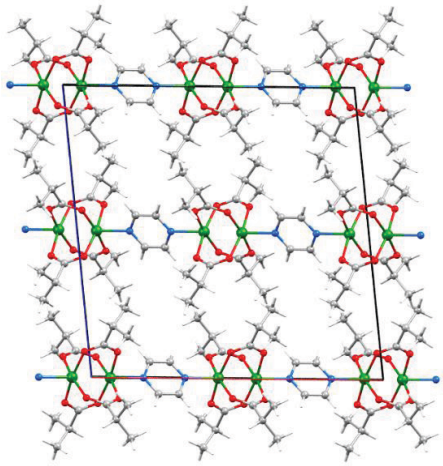
Compusul nou $[Cu(is)_2(pyz)]_n$ cristalizează în grupul spațial C2/*c* al singoniei monoclinice: a = 17,2360(7), b = 8,8966(5), c = 17,3280(12) Å, β =90,227(5)°, V = 2641,4(3) $Å^3$ (Tabelul 1). Acesta reprezintă un polimer coordinativ unidimensional, în care pyz acționează ca un ligand punte care conectează unitățile structurale $[Cu_2(is)_4]$ în lanțuri infinite (Fig. 1a). În unitatea asimetrică a celulei elementare avem un cation de Cu^{2+}, doi anioni is^- și o moleculă neutră de pyz (Fig. 1b). Ca urmare în cristal se poate evidenția o unitatea structurală binucleară simetrică $[Cu_2(is)_4(pyz)_2]$ a polimerului, în care la atomii de metal prin intermediul atomilor de O coordinează bidentat punte liganzii izobutirici, distanțele Cu−O sunt în intervalul 1,948(3) - 1,964(2) Å, iar prin intermediul atomului de N coordinează monodentat liganzii de pirazina, Cu−N = 2,193(2) Å (Tabelul 2) . Distanța Cu···Cu în dimer este 2,573(6) Å, dar via pyrazină Cu···Cu este 7,127(6). Å. Poliedrul de coordinare al ionului Cu(II) este alcătuit din setul de atomi donori NO_4 și primește forma unei prizme tetragonale. O analiză a modului de împachetare a polimerilor 1D în cristal de-a lungul x a evidențiat un aranjament al acestora ce nu permite interacțiuni fine între ei (Fig. 1c).



a



(b)



(c)

Fig. 1. Reprezentarea structurală a unui fragment din lanțul polimeric (a), a unității dimerice a compusului (b) și fragment al structurii cristaline (c) in $[Cu(is)_2(pyz)]_n$.

Tabelul 1

Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compusul complex studiat

Formula chimică	$C_{12}H_{18}CuN_2O_4$
M_r	631,75
Singonia	Monoclinică
Grupul spaţial	*C2/c*
Z	4

a (Å)	17,2360(7)
b (Å)	8,8966(5)
c (Å)	17,3280(12)
α(grad)	90
β (grad)	96,2
γ(grad)	90
V (Å^3)	2641,4(3)
D_c (g/cm^{-3})	1,397
R_1, wR_2 [I>2σ(I)]	0.0436; 0,0997
R_1, wR_2 (pt toate)	0,0620; 0,1093

Tabelul 2

Distanțele interatomice (Å) și unghiurile de valență selectate (grad)

Cu(1)−O(1)	1,964(2)	Cu(1)−O(4)	1,959(3)
Cu(1)−O(2)	1,963(2)	Cu(1)−N(1)	2,193(2)
Cu(1)−O(3)	1,948(3)	Cu(1)−Cu(1)#1	2,5726(7)
O(3)−Cu(1)−O(4)#1	169,49(11)	O(2)#1−Cu(1)−O(1)	169,61(10)
O(3)−Cu(1)−O(2)#1	89,60(12)	O(3)−Cu(1)−N(1)	96,57(10)
O(4)#1−Cu(1)−O(2)#1	89,39(13)	O(2)#1−Cu(1)−N(1)	94,41(10)
O(3)−Cu(1)−O(1)	89,40(12)	O(1)−Cu(1)−N(1)	95,98(10)
O(4)#1−Cu(1)−O(1)	89,72(12)	O(4)#1−Cu(1)−N(1)	93,94(11)
Transformările de simetrie folosite pentru a genera atomi echivalenți: #1 -x+1,-y+1,-z+1			

CONCLUZII

Utilizarea unui șir de metode de sinteză a evidențiat metoda optimă de formare a compusului cooordinativ nou în baza carboxilatului de Cu(II) cu ligandul pirazină, având formula $[Cu(is)_2(pyz)]_n$. Rezultatele primite prin ambele metode de cercetare utilizate – spectroscopia IR și difracția cu raze X pe monocristal sunt în bună concordanță și au stabilit formarea compusului coordinativ 1D-dimensional.

Bibliografie:

1. KAIM, W., MOSCHEROSCH, M. The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrile π acceptors. În: *Coordination Chemistry Reviews*. 1994. Vol. 129(1-2), p.157–193. ISSN: 0010-8545.
2. KITAGAWA, S., KITAURA, R., & NORO, S. Functional Porous Coordination Polymers. În: *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43(18), p.2334–2375. ISSN: 1433-7851.
3. KITAGAWA, S., & MATSUDA, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. În: *Coordination Chemistry Reviews.* 2007. Vol. 251(21-24), p.2490–2509. ISSN: 0010-8545.
4. BIRADHA, K., RAMANAN, A., & VITTAL, J. J. Coordination Polymers Versus Metal−Organic Frameworks. În: *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9(7), p. 2969–2970. ISSN: 1528-7483.
5. SUTRADHAR, M., ALEGRIA, E. C. B. A., BARMAN, T. R., GUEDES DA SILVA, M. F. C., LIU, C.-M., & POMBEIRO, A. J. L. 1D Copper(II)-Aroylhydrazone Coordination Polymers: Magnetic Properties and Microwave Assisted Oxidation of a Secondary Alcohol. În: *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol.8. ISSN 0020-1669.
6. MELNIC, E., KRAVTSOV, V. C., KRÄMER, K., VAN LEUSEN, J., DECURTINS, S., LIU, S.-X., BACA, S. G. Versatility of copper(II) coordination compounds with 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine mediated by temperature, solvents and anions choice. În*: Solid State Sciences*. 2018.Vol. 82, p.1–12. ISSN 1293-2558.
7. MIKURIYA, M., AZUMA, H., & HANDA, M. Coordination Polymers of Copper(II) and Copper(I) Trifluoroacetates with Pyrazine. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. În: *Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000. Vol.342(1), p.205–210. ISSN 1542-1406.
8. ETAIW, S. E. H., MARIE, H., & ELSHARQAWY, F. A. Structure and characterization of organotin bimetallic supramolecular coordination polymers based on copper cyanide building blocks and pyrazine or pyrazine-2-carboxylic acid as new promising anticancer agents. În: *Applied Organometallic Chemistry*. 2020. Vol.34. ISSN 1099-0739.
9. TAKAHASHI, K., HOSHINO, N., TAKEDA, T., NORO, S., NAKAMURA, T., TAKEDA, S., AKUTAGAWA, T. Crystal structures, CO2 adsorption, and dielectric properties of $[Cu(II)_2(R\text{-benzoate})_4(pyrazine)]\infty$ polymers (R = m-F, 2,3-F2, m-Cl, and m-CH3). În: *Dalton Trans.* 2014Vol. 43. p.9081–9089. ISSN 1099-0739.
10. SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. În: *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography.* 2007. Vol. 64 , Nr. 1,p. 112-122. ISSN 0108-7673.

11. SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C.* 2015. Vol.71, Nr.1, , p. 3-8. ISSN 2053-2296.
12. MICHITIUC, O., KRAVTSOV, V. CH., BACA, S. G. Dinuclear Cu(II) isobutyrates with 4-pyridinecarboxaldehyde and dimethylsulfoxide. În: *9th International conference on materials science and condensed matter physics*. 2018, Chișinău p.140.
13. MICHITIUC, O. IR spectroscopy of new dinuclear Cu(II) isobutyrates. În: *Culegerea de teze Conferinţa Ştiinţifică a Studenţilor şi Masteranzilor (cu participare internaţională) ”Viitorul ne aparţine*”. Ediţia a IX-a, 15 aprilie 2019, Chișinău, p. 81.
14. CAPBĂTUT, O. et al. *Sinteza și Studiul Structurii Compusului Dinuclear Nou de Pivalat [$Cu_2(piv)_4(dmf)_2$].* Conferința științifică cu participare internaţională Învățământ Superior: Tradiții, Valori, Perspective, 29 – 30 septembrie 2020, Chișinău, Republica Moldova. Vol. 1, p. 37-41. ISBN 978-9975-76-361-5.

Mulțumiri. *Autorii aduc mulțumiri Programului de Stat al R. Moldova (proiect ANCD20.80009.5007.15 ”Implementarea principiilor ingineriei cristalelor și cristalografiei cu raze X pentru designul și crearea materialelor hibride organice/anorganice cu proprietați avansate fizice și biologic active funcționale”).*